

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 05-159987

(43)Date of publication of application : 25.06.1993

(51)Int.Cl.

H01G 9/05  
H01B 1/22  
// C08G 61/12

(21)Application number : 03-350945

(71)Applicant : MARCON ELECTRON CO LTD

(22)Date of filing : 10.12.1991

(72)Inventor : HARASHIMA YUTAKA  
SAKAMOTO KIYOSHI

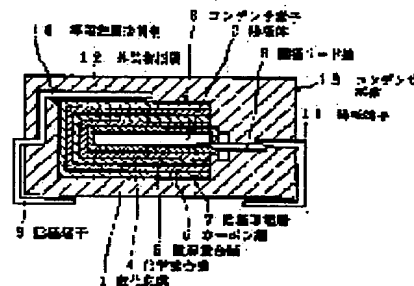
## (54) SOLID ELECTROLYTIC CAPACITOR

## (57)Abstract:

**PURPOSE:** To effectively shut off moisture and oxygen and to reduce a route resistance up to the connecting part of a conductive polymer film to a cathode terminal by a method wherein a cathode conductive layer is constituted of the bonded body which is formed of the following: the mixed powder of a flake-like silver powder with a spherical silver powder; and an organic high polymer.

**CONSTITUTION:** An anode lead wire 3 is attached to an anode body 2 in which an oxide film 1 has been former on the surface and which is composed of an aluminum foil; a chemical polymerization film 4 as a conductive polymer film is formed on the oxide film 1 by a chemical oxidation polymerization operation. Then, an electrolytic polymerization film 5 as a conductive high-polymer film is formed on the chemical polymerization film 4; after that, this assembly is immersed in colloidal carbon; a carbon layer 6 is formed. Then, the carbon layer 6 is coated with a silver paste which is composed of the

following: the mixed powder of a flake-like silver powder with a spherical silver powder; an epoxy resin; and butyl cellosolve. The paste is dried; a cathode conductive layer 7 is formed; a capacitor element 8 is constituted. Thereby, the initial characteristic of the title capacitor is excellent, and various characteristics can be maintained stably even under a high-temperature and high-humidity condition.



## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

20.02.1997

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

(19)日本国特許庁(J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平5-159987

(43)公開日 平成5年(1993)6月25日

(51)IntCl. <sup>5</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
H 0 1 G 9/05	G	7924-5E		
H 0 1 B 1/22	Z	7244-5G		
// C 0 8 G 61/12	N L J	8215-4J		

審査請求 未請求 請求項の数2(全 5 頁)

(21)出願番号 特願平3-350945

(22)出願日 平成3年(1991)12月10日

(71)出願人 000113861

マルコン電子株式会社  
山形県長井市幸町1番1号

(72)発明者 原島 豊  
山形県長井市幸町1番1号 マルコン電子  
株式会社内

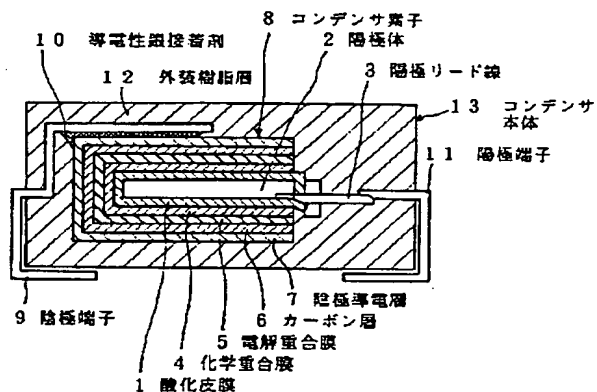
(72)発明者 坂本 清志  
山形県長井市幸町1番1号 マルコン電子  
株式会社内

(54)【発明の名称】 固体電解コンデンサ

(57)【要約】

【目的】 導電性高分子膜に対し効率的に水分及び酸素を遮断でき、かつ導電性高分子膜と陰極端子の接続部分までの経路抵抗の小さい陰極導電層を得る。

【構成】 陰極導電層7がフレーク状銀粉末及び球状銀粉末の混合銀粉末と有機高分子との結合体からなる。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 陽極リード線を取着した皮膜形成性金属表面に形成した誘電体酸化皮膜と、この酸化皮膜上に形成した化学重合膜と、この化学重合膜上に形成した電解重合膜と、この電解重合膜上に形成した銀ペースト層からなる陰極導電層と、この陰極導電層に導電性接着剤を介して接続した陰極端子と、前記陽極リード線に接続した陽極端子と、少なくとも前記陰極端子の前記陰極導電層との接続部及び陽極リード線と陽極端子の接続部を含む前記コンデンサ素子全体を被覆した外装樹脂層とを具備した固体電解コンデンサにおいて、前記陰極導電層がフレーク状銀粉末及び球状銀粉末の混合銀粉末と有機高分子との結合体からなることを特徴とする固体電解コンデンサ。

【請求項2】 陽極リード線を取着した皮膜形成性金属表面に形成した誘電体酸化皮膜と、この酸化皮膜上に形成した化学重合膜と、この化学重合膜上に形成した電解重合膜と、この電解重合膜上に形成した銀ペースト層からなる陰極導電層と、この陰極導電層に導電性接着剤を介して接続した陰極端子と、前記陽極リード線に接続した陽極端子と、少なくとも前記陰極端子の前記陰極導電層との接続部及び陽極リード線と陽極端子の接続部を含む前記コンデンサ素子全体を被覆した外装樹脂層とを具備した固体電解コンデンサにおいて、前記陰極導電層がフレーク状銀粉末及び球状銀粉末の混合銀粉末と有機高分子との結合体からなり、前記導電性接着剤がフレーク状銀粉末及び球状銀粉末の混合銀粉末と有機高分子との結合体からなることを特徴とする固体電解コンデンサ。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、陰極導電層構成を改良した導電性高分子膜を固体電解質として用いた固体電解コンデンサに関する。

## 【0002】

【従来の技術】近年、小形高性能化の要請に応えた導電性高分子膜を固体電解質として用いた固体電解コンデンサとして、特開昭63-173313号公報に開示されたものがある。

【0003】これら公報に開示された技術は、表面を粗面化した弁作用金属を化成し酸化皮膜を形成して得た陽極体に陽極線を取着し、しかる後、酸化剤を用いて化学酸化重合を行い、前記陽極体上に導電性高分子膜としての化学重合膜を形成し、この化学重合膜上に、電解酸化重合手段を講じて導電性高分子膜としての電解重合膜を形成し、更に、この上に銀ペーストからなる陰極導電層を形成し、この陰極導電層に陰極端子を、前記陽極線に陽極端子をそれぞれ接続し、次に外装を施してなるものである。

【0004】しかして、このような技術によれば、比抵抗が $10^{-2}\Omega\text{cm}$ と極めて低い導電性高分子膜を、酸化

皮膜を損傷することなく効率的に形成できるために、静電容量が大きく、かつ高周波領域のインピーダンスが低いなど電気的特性の優れた固体電解コンデンサを得ることができる。

【0005】しかしながら、導電性高分子膜は、水分及び酸素存在下における比抵抗の劣化が著しく、特に高温中では微量の水分及び酸素により比抵抗が増加するため、ESRやインピーダンスの増加が見られ、また、微量の水分の侵入により、酸化皮膜と導電性高分子膜間の剥離が進行することによって静電容量の減少、 $\tan\delta$ の増加が起り、更には、導電性高分子膜に皮膜修復性がないために、侵入した水分による酸化皮膜の腐食が起り、漏れ電流不良、更にはショート不良が見られるなど高温高湿下における寿命特性が問題となっていた。

【0006】また、導電性高分子膜の比抵抗が $10^{-2}\Omega\text{cm}$ と極めて低いにもかかわらず、銀ペーストとの界面における接触抵抗や陰極端子との接続部と掛け離れた部分の陰極導電層の陰極端子接続部までの抵抗により、導電性高分子膜の特性から本来得られるESR、インピーダンス等の優れた高周波特性を悪化させる問題を抱えていた。

## 【0007】

【発明が解決しようとする課題】以上のように、導電性高分子膜を固体電解質として用いる固体電解コンデンサは、小形高性能化の要請に応えたものとして注目に値するが、高温高湿下における寿命特性が問題となると同時に、導電性高分子膜を用いることによって本来得られるはずの優れた高周波特性を十分に発揮することができなかった。

【0008】本発明は、上記のような従来技術の課題を解決するために提案されたものであり、その目的は、導電性高分子膜に対する水分及び酸素を効果的に遮断し、かつ導電性高分子膜と陰極端子の接続部分までの経路抵抗の小さい陰極導電層構成を有する固体電解コンデンサを提供することである。

## 【0009】

【課題を解決するための手段】本発明による固体電解コンデンサは、陽極リード線を取着した皮膜形成性金属表面に形成した誘電体酸化皮膜と、この酸化皮膜上に形成した化学重合膜と、この化学重合膜上に形成した電解重合膜と、この電解重合膜上に形成した銀ペースト層からなる陰極導電層と、この陰極導電層に導電性接着剤を介して接続した陰極端子と、前記陽極リード線に接続した陽極端子と、少なくとも前記陰極端子の前記陰極導電層との接続部及び陽極リード線と陽極端子の接続部を含む前記コンデンサ素子全体を被覆した外装樹脂層とを具備した固体電解コンデンサにおいて、前記陰極導電層がフレーク状銀粉末及び球状銀粉末の混合銀粉末と有機高分子との結合体からなることを特徴とするものである。

【0010】また、陰極導電層がフレーク状銀粉末及び

3

球状銀粉末の混合銀粉末と有機高分子との結合体からなり、導電性接着剤がフレーク状銀粉末及び球状銀粉末の混合銀粉末と有機高分子との結合体からなることを特徴とする。

【0011】

【作用】以上のような構成を有する本発明の固体電解コンデンサによれば、陰極導電層を構成する球状銀粉末がフレーク状銀粉末同士間を埋めることになり、外装を透過してきた水分及び酸素を効果的に遮断でき、導電性高分子膜の特性劣化を防ぐことが可能となると同時に、球状銀粉末の存在により導電性高分子膜との接触がよくなる。

【0012】また、球状銀粉末の存在によって陰極導電層の縦方向の抵抗値を、フレーク状銀粉末の存在によって陰極導電層の横方向の抵抗値をそれぞれ下げることが可能となり、陰極導電層全体の陰極端子接続部までの経路抵抗を下げるができる。

【0013】

【実施例】以下に、本発明の一実施例について説明する。

【0014】すなわち、図1に示すように、電気化学的なエッチングによって表面積を拡大し、化成工程を経て表面に酸化皮膜1を形成した、例えばアルミニウム箔からなる3mm×3mmの陽極体2に陽極リード線3を取着し、この陽極体2を2mol/リットル ピロール/エタノール溶液に5分間浸漬した後、更に、過硫酸アンモニウム0.2mol/リットル及び支持電解質としてパラトルエンスルホン酸ナトリウム0.2mol/リットルを含む水溶液に5分間浸漬して、化学酸化重合により前記酸化皮膜上に導電性高分子膜としての化学重合膜4を形成する。次に、電解液としてピロールモノマー0.2mol/リットル及び支持電解質としてアルキルナフタレンスルホン酸ナトリウム0.05mol/リットルを含む水溶液中に浸漬し前記化学重合膜4を陽極とし、外部電極との間に定電流電解酸化重合(1mA/cm<sup>2</sup>, 1h)を行い、前記化学重合膜4上に導電性高分子膜としての電解重合膜5を形成した後、コロイダルカーボンに浸漬してカーボン層6を形成する。

【0015】しかして、このカーボン層6の上に粒径5μmのフレーク状銀粉末と粒径0.5μmの球状銀粉末の重量比が1:1の混合粉末とエポキシ樹脂とブチルセルソルブの重量比を8:2:5とした銀ペーストを塗布し、160℃、1時間で乾燥して陰極導電層7を形成しコンデンサ素子8を構成する。

【0016】次に、このコンデンサ素子8の陰極導電層7の一部に陰極端子9を導電性銀接着剤10にて接続し、前記陽極リード線1に陽極端子11を溶接によって接続した後、少なくとも前記陰極端子9の前記陰極導電層7との接続部及び陽極リード線1と陽極端子11の接続部を含む前記コンデンサ素子8全体を外装樹脂層12

4

にて被覆しコンデンサ本体13を形成し、このコンデンサ本体13側面から導出した前記陽極端子11及び陰極端子9をコンデンサ本体13の側面に沿ってコンデンサ本体13の底面まで延在するように折り曲げ加工してなるものである。

【0017】以上のような構成になる固体電解コンデンサによれば、陰極導電層7がフレーク状銀粉末と球状銀粉末の混合粉末とエポキシ樹脂との結合体で構成されているため、球状銀粉末がフレーク状銀粉末同士間を埋めることになり、外装樹脂層12を透過してきた水分及び酸素を効果的に遮断することにより、導電性高分子膜としての化学重合膜4及び電解重合膜5の特性劣化を防ぐことができ、高温高湿下におけるコンデンサの寿命特性を著しく改善することができる。

【0018】また、球状粉末の存在により導電性高分子膜との接触がよくなることと相俟って、球状銀粉末の存在によって陰極導電層7の縦方向の抵抗値を、フレーク状銀粉末の存在によって陰極導電層7の横方向の抵抗値をそれぞれ下げることが可能となり、陰極導電層全体の陰極端子接続部までの経路抵抗を下げることにによりESR及びインピーダンスの高周波特性の改善が図られる。

【0019】上記実施例では、フレーク状銀粉末の粒径として5μm、球状銀粉末の粒径として0.5μmの混合銀粉末のものをを用い、フレーク状銀粉末と球状銀粉末の重量比として1:1で、かつ混合粉末とエポキシ樹脂との重量比を8:2としたものを例示したが、これに限定されることなく粒径0.5~20μmのフレーク状銀粉末と粒径0.1~5μmの球状銀粉末の混合銀粉末と有機高分子からなり、この場合のフレーク状銀粉末と球状銀粉末が9.5~5.0:0.5~5.0の範囲で適宜設定しても同様の効果が得られる。

【0020】このことは、上記各粉末の粒径が上記したものより小さい場合は寿命特性が悪く、大きい場合は寿命特性に加えて、初期のtanδ、ESR及びインピーダンス特性が悪く、また、混合銀粉末と有機高分子の重量比が上記範囲外の場合で、例えば混合銀粉末と有機高分子の重量比が10~9.0:0~1.0の場合は寿命特性の劣化が著しく、混合銀粉末と有機高分子の重量比が3.5~0:6.5~10の場合は初期特性の劣化がみられ、実用上好ましくない理由によるものである。

【0021】次に、本発明と比較例の特性比較について説明する。すなわち、前記した実施例によって製作した定格電圧16V、公称静電容量1μFの固体電解コンデンサ(実施例)と、以下に示す比較例1によって製作した定格電圧16V、公称静電容量1μFの固体電解コンデンサ(比較例A)及び比較例2によって製作した定格電圧16V、公称静電容量1μFの固体電解コンデンサ(比較例B)それぞれの初期特性及び高温・高湿試験(85℃, 90%RH, 100h)後の特性を調べたところ表1及び表2に示すように、また、それぞれの初期

の周波数-インピーダンス特性を調べたところ図2に示すような結果が得られた。

【0022】表1及び表2中のESRは周波数100KHzにおける数値であり、試料数はそれぞれ100個であり、数値は平均値で、括弧内の数値はバラツキを示す。

【比較例A】陰極導電層として、粒径5 $\mu$ mのフレーク状銀粉末とエポキシ樹脂及びブチルセルソルブの重量比\*

\*を8:2:5とした銀ペーストを塗布し形成した以外は、前記実施例と同様の手段で製作した。

【比較例B】陰極導電層として、粒径0.5 $\mu$ mの球状銀粉末とエポキシ樹脂及びブチルセルソルブの重量比を8:2:5とした銀ペーストを塗布し形成した以外は、前記実施例と同様の手段で製作した。

【0023】

【表1】

	初期特性			
	静電容量 ( $\mu$ F)	$\tan \delta$	漏れ電流 ( $\mu$ A)	ESR (m $\Omega$ )
実施例	1.00 (0.93~1.07)	0.92 (0.88~0.97)	0.011 (0.008~0.013)	60 (48~67)
比較例A	0.99 (0.99~1.05)	1.06 (0.99~1.12)	0.005 (0.002~0.008)	108 (92~123)
比較例B	1.01 (0.94~1.07)	0.93 (0.89~0.96)	0.009 (0.004~0.016)	68 (56~82)

【0024】

【表2】

	試験後の特性			
	静電容量 ( $\mu$ F)	$\tan \delta$	漏れ電流 ( $\mu$ A)	ESR (m $\Omega$ )
実施例	0.99 (0.92~1.06)	0.92 (0.87~0.98)	0.011 (0.006~0.014)	62 (51~68)
比較例A	0.92 (0.87~1.03)	1.07 (1.01~1.16)	0.049 (0.032~0.067)	206 (172~257)
比較例B	0.71 (0.58~0.81)	4.25 (1.58~6.20)	72.3 (0.82~176)	521 (333~1065)

【0025】表1から明らかなように初期特性は、陰極導電層としてフレーク状銀粉末のみを用いた比較例Aが、ESR及び $\tan \delta$ 特性が悪く、導電性高分子膜と陰極導電層間の接触抵抗が大きいことによるものと考えられる。また、陰極導電層として球状銀粉末のみを用いた比較例Bは、ESRが大きくなっており、陰極導電層の横方向抵抗の影響によるものと考えられる。そして、このことは、図2の周波数-インピーダンス特性からも言える。

【0026】また、表2から明らかなように高温・高湿試験後の特性は、比較例Aの場合、漏れ電流及びESR

40 特性の劣化がみられ、比較例Bの場合、各特性の劣化が著しく、この要因は水分及び酸素の侵入によるものと考えられる。

【0027】これに対して本発明の実施例によるものは、いずれの特性においても初期特性は安定しており、また高温・高湿試験後においてもその安定した諸特性を維持し、寿命特性改善に大きく貢献できることを実証した。

【0028】なお、本発明は前記実施例に限定されるものではなく、例えば、陽極体としては、アルミニウム以外

れらアルミニウム、タンタル、ニオブ等の併作用金属粉末を焼結したものに用いたものにも適用できることは勿論である。

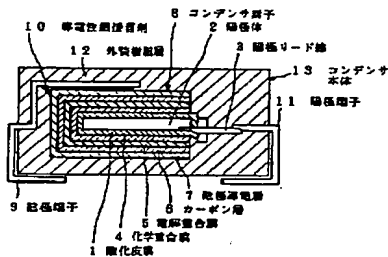
【0029】また、本発明の実施例において、導電性高分子としてピロールを例示して説明したが、チオフェン、フラン又はアニリンを用いたものにおいても同効である。

【0030】更に、上記実施例では、陰極導電層と陰極端子との接続手段として、導電性銀接着剤を用いるものを例示して説明したが、フレーク状銀粉末及び球状銀粉末の混合銀粉末と有機高分子との結合体からなる導電性接着剤を用いれば、陰極導電層と陰極端子との接続状態がよくなり、ESR特性を向上する上で有効である。

【0031】

【発明の効果】以上述べたように本発明によれば、初期特性が優れており、かつ高温・高湿下における諸特性劣化のない実用的価値の高い導電性高分子膜を固体電解質として用いた固体電解コンデンサを得ることができる。

【図1】



【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の一実施例によって得られた固体電解コンデンサを示す正断面図。

【図2】周波数－インピーダンス特性曲線図。

【符号の説明】

- 1 酸化皮膜
- 2 陽極体
- 3 陽極リード線
- 4 化学重合膜
- 5 電解重合膜
- 6 カーボン層
- 7 陰極導電層
- 8 コンデンサ素子
- 9 陰極端子
- 10 導電性銀接着剤
- 11 陽極端子
- 12 外装樹脂層
- 13 コンデンサ本体

【図2】

